

Formation of Metastable Phases during Mechanical Activation of the Fe–Si Alloy in Liquid Organic Media

S. F. LOMAYEVA, E. P. YELSUKOV, A. N. MARATKANOVA, O. M. NEMTSOVA, N. V. IVANOV and A. V. ZAGAYNOV

УДК 541.182 +531.39.29.03

Формирование метастабильных фаз при механоактивации сплава Fe–Si в жидких органических средах

С. Ф. ЛОМАЕВА, Е. П. ЕЛСУКОВ, А. Н. МАРАТКАНОВА, О. М. НЕМЦОВА, Н. В. ИВАНОВ, А. В. ЗАГАЙНОВ

Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск 426001 (Россия)

E-mail:uds@pti.udm.ru

Аннотация

Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской и Оже-спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии, магнитных измерений исследованы дисперсность, структура, фазовый состав и магнитные свойства порошков, полученных измельчением сплава железо–кремний (атомная доля Si 20 %) в среде жидких углеводородов (гептан, гептан с добавками олеиновой кислоты) в шаровой планетарной мельнице. Показано, что в процессе измельчения сплавы насыщаются продуктами деструкции органической жидкости (С, О, Н) с образованием метастабильных аморфных и карбидных фаз. С увеличением времени измельчения размер частиц уменьшается до 0.1–0.2 мкм. Изохронный (500 °С, 1 ч) отжиг приводит к кристаллизации аморфной фазы с образованием силикокарбида железа $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$, Fe_3Si и С в случае измельчения в гептане и Fe_3C и SiO_2 в случае измельчения с добавками олеиновой кислоты. Магнитные характеристики порошков зависят как от времени и среды измельчения, так и от температуры отжига. Увеличение коэрцитивной силы с 10 до 180 А/см коррелирует с количеством образовавшегося силикокарбида. Полученный силикокарбид состава $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ имеет триклинную решетку с параметрами $a = 6.401 \text{ \AA}$, $b = 6.434 \text{ \AA}$, $c = 9.884 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.590^\circ$, $\beta = 99.343^\circ$, $\gamma = 120.924^\circ$ и является ферромагнетиком с температурой Кюри T_K , равной 788 К, устойчивым до температуры 870 К.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Fe–Si–C вызывают пристальный интерес у исследователей, поскольку играют важную роль в процессах производства сталей и чугунов [1–15]. Аморфные сплавы Fe–C–Si привлекательны тем, что их механическая прочность, пластичность, коррозионная стойкость и магнитные свойства намного превосходят свойства технического чугуна.

Проведены исследования различных метастабильных фаз Fe–Si–C, полученных как быстрым охлаждением из расплава, так и с использованием механического измельчения. Сообщалось о существовании различных метастабильных фаз, например аморфных [3], ОЦК [8], орторомбических [6, 7, 10], триклинных [2, 13], гексагональных [1, 11], ку-

бических с типом структуры α - и β -Mn [8]. Высказывается предположение о существовании силикокарбида железа, однако механизм образования и природа этих структурных составляющих на сегодняшний день до конца не выяснены. Нет определенности и относительно химического состава данного соединения: его формула в литературе описывается по-разному – Fe_3SiC , Fe_4SiC , $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_2$ [12], $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_3$ [1], $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ [2], Fe_9SiC_2 [11].

Измельчение металлов и сплавов в жидких органических средах используется как для быстрого уменьшения размера частиц и получения более однородного распределения частиц по размерам, так и для регулирования структурных, фазовых и морфологических, а также термических и магнитных свойств получаемых порошков [16, 17].

Впервые в работах [18–23] нами были подробно изучены последовательность структурно-фазовых превращений при измельчении железа в среде гептана, в том числе, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также влияние добавок ПАВ на дисперсность, форму частиц, магнитные характеристики и кинетику структурно-фазовых превращений. Было показано, что на начальной стадии измельчения порошки приобретают нанокристаллическую структуру. При дальнейшем измельчении по границам нанозерен идет насыщение частиц железа продуктами деструкции среды измельчения – С, О, Н, Si – с образованием пересыщенных твердых растворов внедрения, аморфноподобных и разупорядоченных фаз и на последних этапах – формирование карбидных и оксидных фаз.

Впервые измельчение сплава Fe–Si в органической жидкости (толуоле) проведено авторами работы [24], где показано, что на конечной стадии измельчения (32 ч) в результате насыщения углеродом происходит образование аморфного сплава $Fe_{70}Si_{12}C_{18}$ с температурой Кюри T_K , равной 500 К. В работах [2, 9] сообщалось, что аморфные сплавы Fe–Si–C формируются при закалке из расплава, если атомная доля металлоида в сплаве превышает 30 %, кремния содержится не менее 5 %, а углерода – не менее 10 %.

Цель данной работы – исследование процессов формирования метастабильных фаз, формирующихся при измельчении сплава $Fe_{80}Si_{20}$ в жидкой органической среде (гептане), влияния термической обработки на структурно-фазовые и магнитные характеристики полученных фаз, а также влияния добавок ПАВ (олеиновая кислота) на дисперсность, структуру, фазовый состав и магнитные характеристики порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали порошок сплава Fe–Si (атомная доля Si 20 %) с размерами частиц ≤ 300 мкм. Измельчение проводили в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-7 с сосудом вместимостью 45 см³ и 16 мелющими шарами диамет-

ром 12 мм, изготовленными из стали ШХ15, содержащей 1 % С и 1.5 % Cr. Для каждого заданного времени измельчения $t_{изм}$ в герметичный сосуд загружали вместе с шарами 10 г исходного порошка железа. Остальное пространство сосуда заполняли гептаном или раствором ПАВ – олеиновой кислоты (ОК) (массовая доля 0.3 %) в гептане. Время измельчения варьировалось от 1 до 99 ч. Для того чтобы избежать уменьшения концентрации ПАВ, через каждые 3 ч обработки раствор ПАВ заменяли свежим. В процессе измельчения температура в сосуде составляла 60–80 °С. Увеличение массы образца за счет износа сосуда и шаров обнаружено только при измельчении в аргоне (5 %). Для получения эталонного образца упорядоченного сплава Fe–Si (массовая доля Si 20 %) порошок измельчали в течение 12 ч в среде аргона и подвергали вакуумному (10^{-3} Па) отжигу по схеме: нагрев до 800 °С, выдержка 1 ч, охлаждение до 500 °С, выдержка 4 ч, охлаждение до комнатной температуры.

Изображение порошков во вторичных электронах и химический состав поверхностных слоев получены с использованием Оже-спектрометра JAMP-10S.

Исследования формы и размеров отдельных частиц порошков выполнены на воздухе в режиме измерения топографии методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе P4-SPM-MDT фирмы НТ-MDT. Использовали кремниевые кантилеверы фирмы Silicon-MDT с радиусом кривизны иглы менее 10 нм и углом схождения иглы при вершине менее 20°. Функции распределения частиц по размерам получены на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette-22.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_{α} -излучении. Из уширения линий методом гармонического анализа [25] рассчитывали средний размер зерен и величину микроискажений решетки. Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -излучения ⁵⁷Со в матрице Cr. Функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ находили из спектров с использованием обобщенного регулярного алгоритма [26].

Анализ порошков на содержание водорода выполнен методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на масс-спектрометре MS-7201M.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) выполнена на спектрометре ESC-2401 с использованием MgK_{α} -излучения, вакуум в камере спектрометра 10^{-5} Па, точность измерения положения линии 0.2 эВ. Разложение спектров на составляющие проведено по методике, описанной в [27]. Относительная ошибка измерения интенсивности линий составляла порядка 10 %. Все вышеуказанные измерения выполнены при комнатной температуре.

Данные по удельной намагниченности насыщения σ и коэрцитивной силе H_c получены на вибрационном магнитометре с максимальным внешним постоянным магнитным полем $H_{вн} = 12$ кЭ при комнатной температуре. Тер-

момангнитные измерения проводили в интервале температур 300–1100 К на установке по измерению динамической магнитной восприимчивости с амплитудой переменного магнитного поля 1.25 Э и частотой 120 Гц в кварцевой ампуле, заполненной аргоном, с линейными скоростями нагрева и охлаждения 60 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии порошок сплава $Fe_{80}Si_{20}$ имел намагниченность насыщения $\sigma = 150$ А · м²/кг, коэрцитивную силу $H_c = 10$ А/см, параметр решетки упорядоченного сплава $Fe_{80}Si_{20}$ $a = 0.2838$ нм, температуру Кюри $T_K = 865$ К, средний размер зерна $\langle L \rangle = 100$ нм.

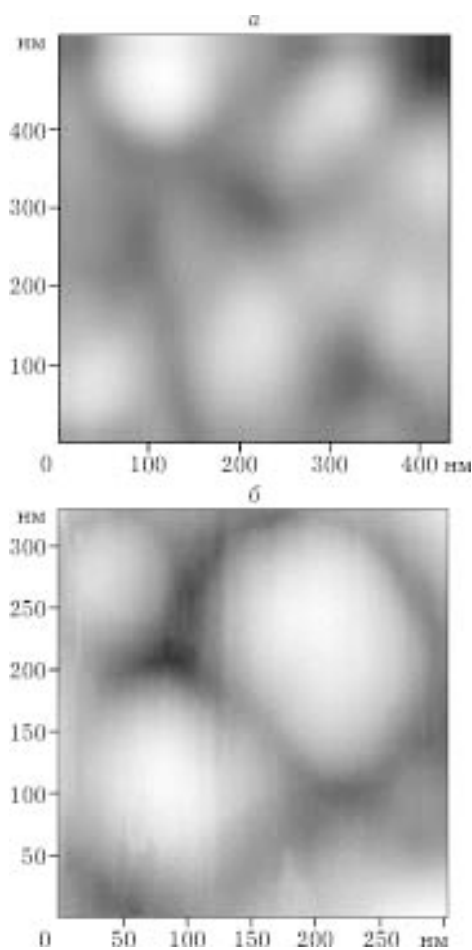


Рис. 1. АСМ-изображения частиц порошков сплава $Fe_{80}Si_{20}$ после 99 ч измельчения: а - в гептане (порошки Г), б - в растворе ПАВ (порошки Г_{ОР}).

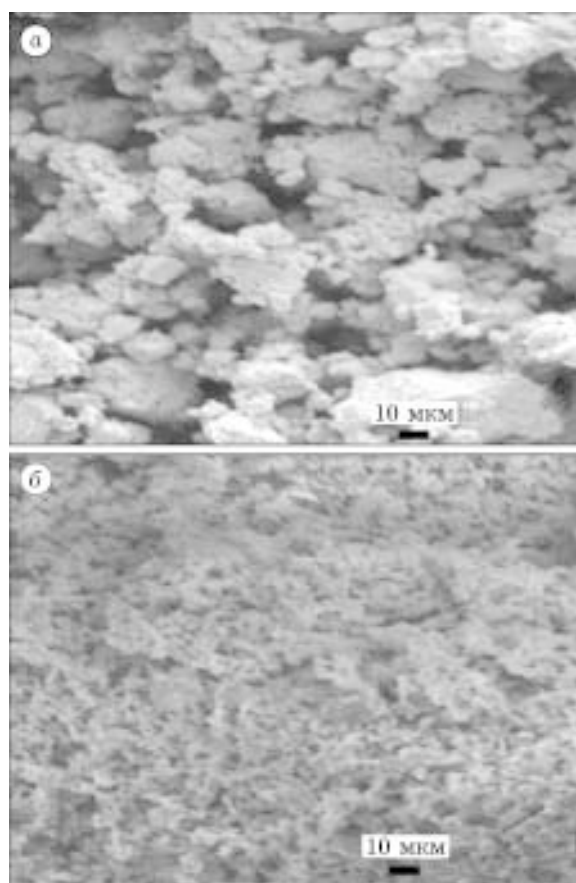


Рис. 2. Изображения во вторичных электронах частиц порошков сплава после 99 ч измельчения: а - в гептане, б - в растворе ПАВ.

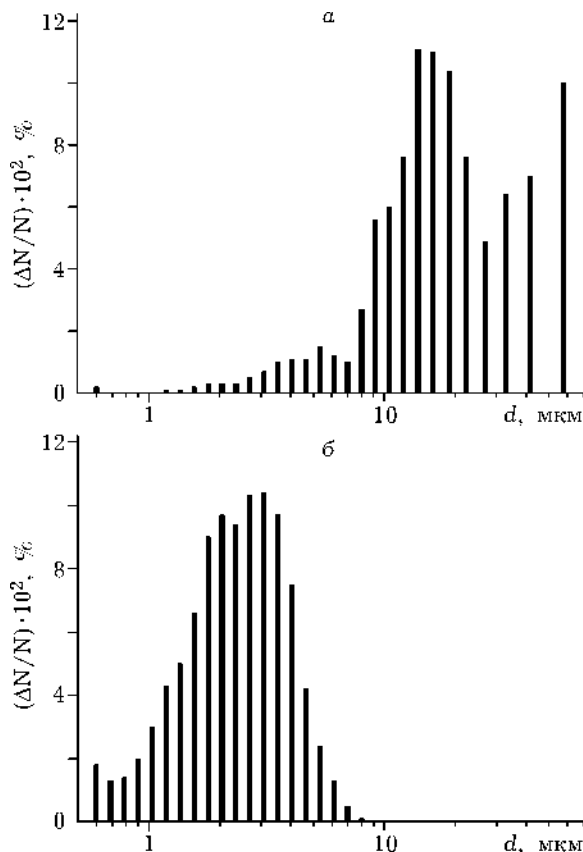


Рис. 3. Распределение частиц сплава по размерам после 99 ч измельчения: а – в гептане, б – в растворе ПАВ.

По данным атомно-силовой микроскопии (рис. 1), порошки, полученные в гептане (Г) и в гептане с добавками ПАВ (Γ_{OK}), после максимального времени измельчения ($t_{изм} = 99$ ч) состоят из частиц размером 0.1–0.2 мкм, форма которых близка к эллипсоидной. Дисперсность порошков Fe–Si почти на порядок выше, чем у порошков Fe, полученных в тех же ус-

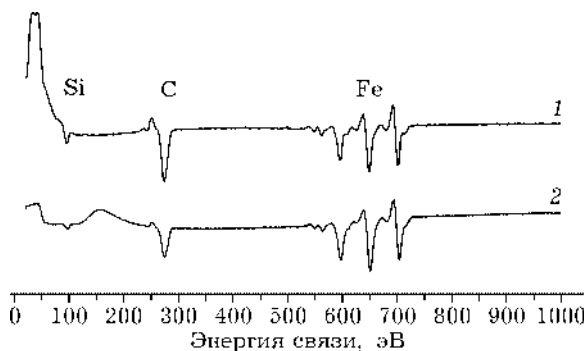


Рис. 4. Оже-спектры порошков сплава после измельчения в течение 99 ч: 1 – в гептане, 2 – в растворе ПАВ. Анализ проведен после удаления поверхностного слоя толщиной 10 нм.

ловиях [20]. Изображения порошков на рис. 2, полученные во вторичных электронах, показывают, что порошки Г образуют крупные камневидные агломераты, Γ_{OK} агломерированы в меньшей степени. На кривых распределения по размерам для $t_{изм} = 99$ ч (рис. 3) имеется несколько максимумов, связанных с тем, что частицы образуют агломераты различного размера. Средние размеры агломератов для Г составляют 22 мкм, для Γ_{OK} – 2 мкм. В отличие от систем на основе Fe, для которых присутствие олеиновой кислоты приводило к уменьшению размеров самих частиц [20], для систем Fe–Si аналогичные добавки мало влияют на размеры частиц, но существенно уменьшают размеры их агломератов.

По данным Оже-спектроскопии (рис. 4), как и по данным РФЭС, порошки не содержат посторонних примесей – только железо, кремний, углерод. Анализ на содержание водорода, проведенный с использованием ВИМС, показал, что атомарный водород в равных количествах присутствует как в исходных, так и в отожженных при 500 °С порошках.

Дифрактограммы порошков для различных времен измельчения представлены на рис. 5, а, б. Для $t_{изм} = 1–12$ ч дифрактограммы не приведены, поскольку изменения в них одинаковы: наблюдается уширение линий ОЦК-фазы, более значительное для порошков Г. После $t_{изм} = 24$ ч появляется гало у основания линии (200) (см. рис. 5, а, б, кривые 2), обусловленное образованием аморфной фазы (АФ) Fe–Si–C, количество которой в порошках Г нарастает с увеличением $t_{изм}$. В порошках Γ_{OK} наряду с небольшим количеством АФ при $t_{изм}$, равном 48 и 99 ч, появляются рефлексы новой фазы (см. рис. 5, в, кривые 3 и 4).

По уширению рентгеновских линий определены размеры зерен, микроискажения и параметр решетки ОЦК-сплава $Fe_{80}Si_{20}$ для $t_{изм} = 1–24$ ч (табл. 1). Для больших значений $t_{изм}$ анализ провести не удалось из-за сильного уширения и перекрытия линий. Уже после 1 ч измельчения порошки приобретают нанокристаллическую структуру, при дальнейшем измельчении размеры зерна уменьшаются до 30 – 40 Å. В порошках Г с увеличением $t_{изм}$ параметр решетки и микроискажения возрастают в связи с насыщением углеродом и накоплением АФ. В порошках Γ_{OK} параметр

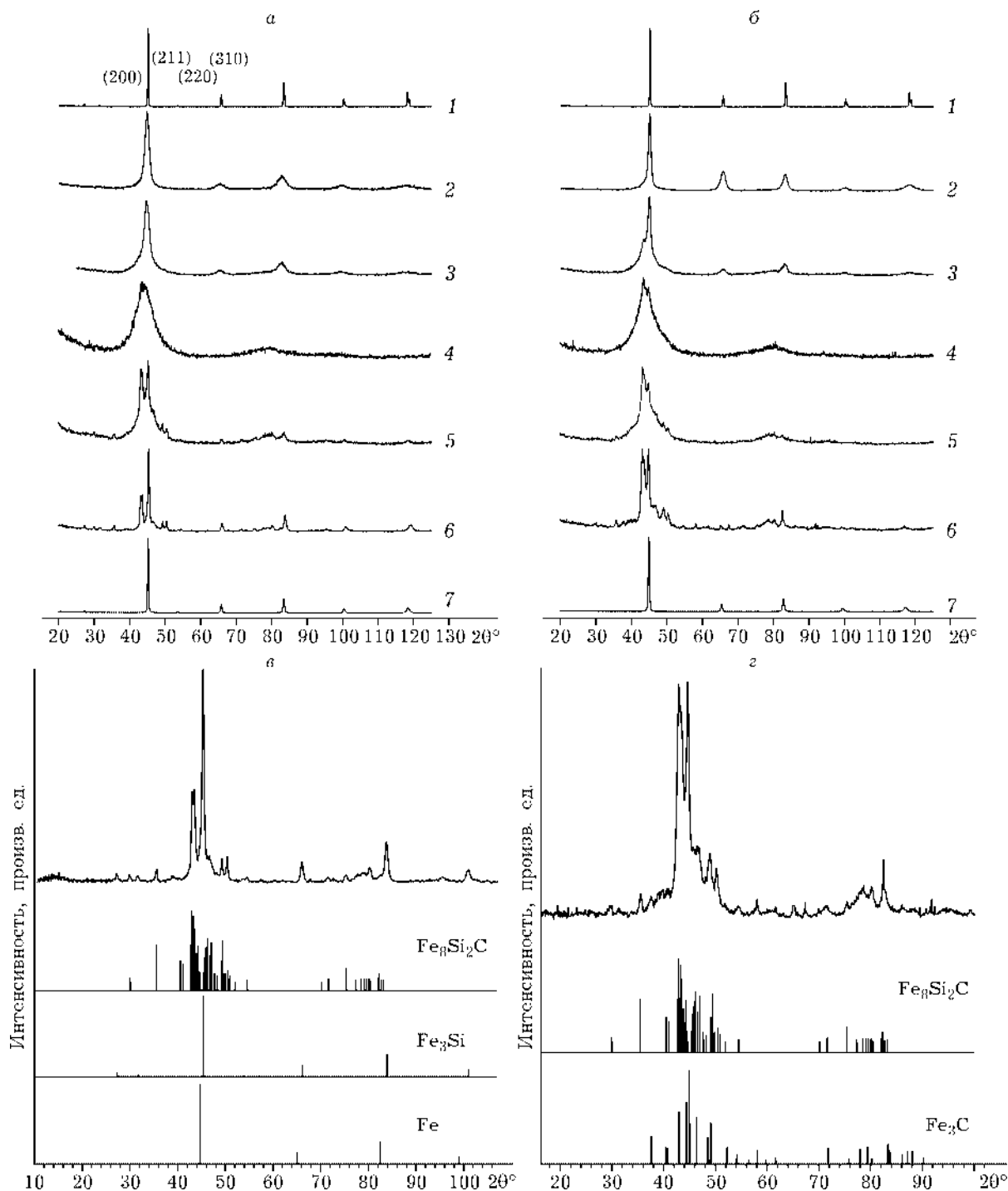


Рис. 5. Дифрактограммы порошков сплава, измельченных: а – в гептане, б – в растворе ПАВ, в – в гептане, после отжига при 500 °С, г – в растворе ПАВ, после отжига при 500 °С; 1 – эталонный сплав Fe₈₀Si₂₀, 2–4 – при $t_{\text{изм}}$, равном 24, 48, 99 ч соответственно, 5–7 – при $t_{\text{изм}}$, равном 99 ч, после отжига при 400, 500 и 800 °С соответственно.

решетки остается неизменным, а микроискажения уменьшаются, что связано с влиянием ПАВ. Во-первых, частицы подвергаются более сильной пластической деформации в процессе измельчения [28], что может вызвать кристаллизацию АФ и снятие микро-

искажений. Во-вторых, ПАВ понижает поверхностную энергию, облегчая внедрение атомов примеси в решетку сплава. Кроме того, объем частицы насыщается не только углеродом, но и кислородом, который, уменьшая растворимость углерода [29], также способствует вы-

ТАБЛИЦА 1

Изменение размера зерна $\langle L \rangle$, микроискажения ϵ и параметра решетки a ОЦК-сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{120}$ в зависимости от времени измельчения $t_{\text{изм}}$ в разных средах

Параметр	$t_{\text{изм}}, \text{ч}$				
	1	3	6	12	24
<i>В гептане</i>					
$\langle L \rangle, \pm 5, \text{Å}$	51	42	35	40	30
$\epsilon, \pm 0.03 \%$	0.3	0.39	0.42	0.5	0.45
$a, \pm 0.003, \text{Å}$	2.841	2.845	2.848	2.848	2.850
$a^*, \pm 0.003, \text{Å}$	2.836	2.855			
<i>В растворе ПАВ</i>					
$\langle L \rangle, \pm 5, \text{Å}$	77	52	59	42	40
$\epsilon, \pm 0.03 \%$	0.31	0.30	0.36	0.28	0.23
$a, \pm 0.003, \text{Å}$	2.843	2.844	2.843	2.843	2.843

*После отжига при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{изм}} = 99 \text{ ч}$).

ТАБЛИЦА 2

Изменение намагнитченности насыщения σ и коэрцитивной силы H_c в зависимости от времени измельчения $t_{\text{изм}}$ и температуры отжига $T_{\text{отж}}$ в разных средах

Параметр	$t_{\text{изм}}, \text{ч}$			$T_{\text{отж}}, \text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{изм}} = 99 \text{ ч}$)		
	24	48	99	400	500	800
<i>В гептане</i>						
$\sigma, \text{ Ам}^2/\text{кг}$ 150		150	133	139	146	148
$H_c, \text{ А/см}$ 18		19	21	87	180	10
<i>В растворе ПАВ</i>						
$\sigma, \text{ Ам}^2/\text{кг}$ 137		139	121	126	129	157*
$H_c, \text{ А/см}$ 22		31	45	83	155	83

*Для сплава $\text{Fe}_{87}\text{Si}_{13}$ $\sigma \sim 200 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [30].

падению карбидных фаз. О более быстром насыщении сплава немагнитными примесями при измельчении в растворе ПАВ свидетельствует более резкое понижение намагнитченности насыщения (табл. 2). Рост коэрцитивной силы с увеличением $t_{\text{изм}}$ при измельчении в ПАВ (см. табл. 2) и практически постоянные значения коэрцитивной силы при измельчении в гептане также свидетельствуют о выпадении карбидных фаз в порошках $\Gamma_{\text{ОК}}$.

Отжиг порошков при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к частичной кристаллизации АФ, а при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ АФ кристаллизуется полностью. Анализ сформировавшихся фаз приведен ниже. После отжига при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ порошок Γ ,

судя по величине параметра решетки (см. табл. 1), возвращается в состояние, соответствующее сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$. Для $\Gamma_{\text{ОК}}$ наблюдается увеличение параметра решетки, соответствующее сплаву $\text{Fe}_{87}\text{Si}_{13}$ [30], который обеднен кремнием по сравнению с исходным сплавом. Обеднение вызвано образованием SiO_2 в объеме частиц за счет кислорода олеиновой кислоты, разрушающейся при измельчении. О присутствии немагнитных включений в сплаве свидетельствует и тот факт, что намагнитченность порошка $\Gamma_{\text{ОК}}$ после отжига при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ намного ниже (см. табл. 2) величины, характерной для сплава $\text{Fe}_{87}\text{Si}_{13}$ [31].

ТАБЛИЦА 3

Параметры и углы решетки силикокарбида железа $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$, синтезированного в разных средах

Среда измельчения	Параметры решетки, Å			Углы решетки, град		
	a	b	c	α	β	γ
Гептан	6.413	6.449	9.724	83.651	99.307	120.423
Раствор ПАВ	6.449	6.469	9.711	83.550	99.500	120.900

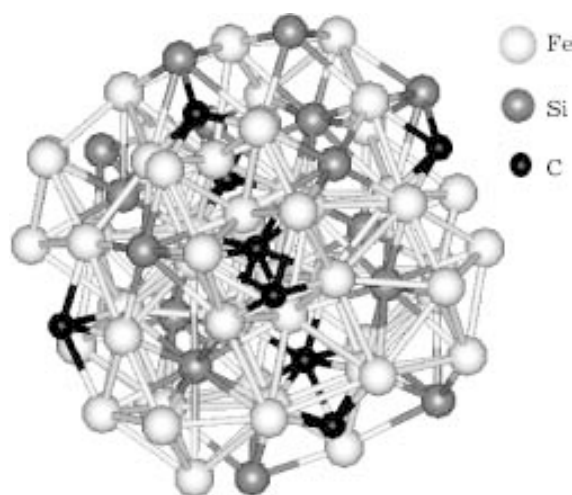


Рис. 6. Изображение кристаллической структуры силикокарбида железа $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$.

На рис. 5, *в*, *г* приведены дифрактограммы порошков после отжига при 500°C . Фазово-структурный анализ, проведенный с использованием базы данных [32], показал, что новая фаза представляет собой силикокарбид (СК) железа $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ с триклинной решеткой пространственной группы $P1$ с 32 атомами в элементарной ячейке и атомной плотностью $0.0920 \text{ ат./\AA}^{-3}$. Параметры решетки синтезированного СК приведены в табл. 3. Параметры решетки СК, полученного в разных средах, несколько отличаются друг от друга, что связано с влиянием кислорода, попадающего в сплав в результате деструкции ПАВ. Известно [33], что кислород может замещать в карбидах железа часть атомов углерода, образуя сложные соединения внедрения – оксикарбиды. В нашем случае возможно формирование силикооксикарбида [1].

На рис. 6 приведено изображение кристаллической структуры силикокарбида $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$, построенное с использованием программы, описанной в [34]. При механическом измель-

ТАБЛИЦА 4

Результаты фазового анализа порошков после 99 ч измельчения в разных средах и отжига при 500°C

Среда	Объемная доля, %			
	$\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$	Fe_3Si^*	Fe_3C	$\alpha\text{-Fe}$
Гептан	65	35	0	0
Раствор ПАВ	75	0	20	5

*Тип DO_3 .

чении сухой смеси $70\% \text{ Fe} + 13\% \text{ Si} + 17\% \text{ C}$ (углерод в виде графита) и последующей кристаллизации полученной АФ формируется силикокарбид $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ с орторомбической решеткой [35]. Формирование в жидких органических средах соединения с более низкой симметрией решетки, возможно, связано с наличием в среде измельчения водорода. Известно [36], что водород может встраиваться в структуру карбидов, изменяя их характеристики, например повышая термическую устойчивость цементита [22].

Помимо СК железа в порошках Γ дополнительно образуется фаза Fe_3Si , в Γ_{OK} – Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$ (табл. 4). Анализ структурно-фазовых превращений, происходящих в сплаве при измельчении и отжиге, позволяет сделать вывод о том, что при распаде АФ в первую очередь формируется СК вполне определенного

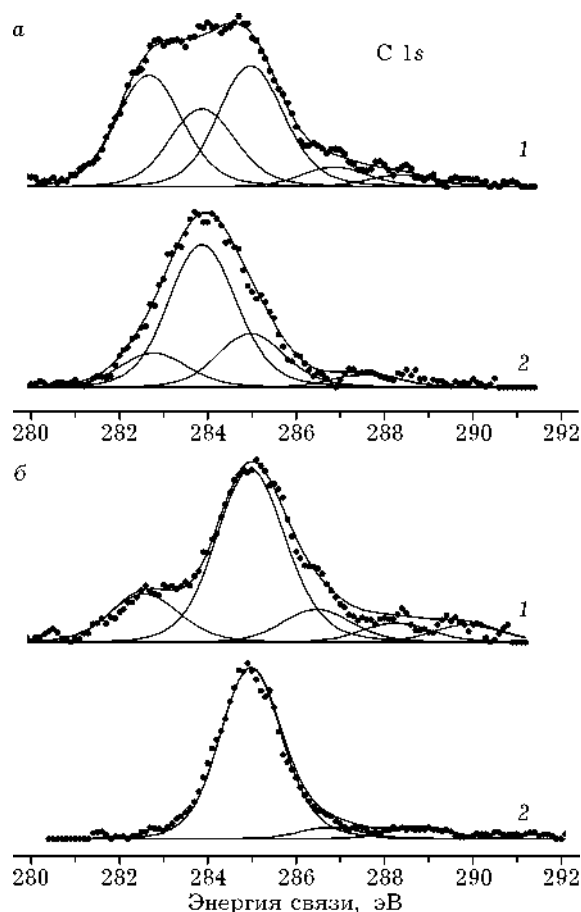


Рис. 7. РФЭС-спектры порошков сплава после 99 ч измельчения: *а* – в гептане, *б* – в растворе ПАВ; 1, 2 – отжиг при 500 и 800°C соответственно.

ТАБЛИЦА 5

Изменение состава поверхностных слоев порошков, измельченных в разных средах в течение 99 ч, в зависимости от температуры отжига, ат. %

Среда измельчения	C				O			Fe				Si				
	При температуре, °C															
	Исх.	400	500	800	Исх.	400	500	800	Исх.	400	500	800	Исх.	400	500	800
Гептан	49	58	61	56	37	30	27	31	10	4	2	0	4	8	10	13
Раствор ПАВ	47	52	52	73	39	33	38	21	7	5	4	0	7	10	6	5

состава, а уже затем остальные фазы. При избытке кремния в сплаве (в случае порошка Г) образуется Fe_3Si , при недостатке Si и избытке Fe и C (в случае порошка Г_{ОК}) – Fe_3C .

На дифрактограммах порошков после отжига при 800 °C отсутствуют рефлексы графита, что может быть связано с тем, что углерод образует либо высокодисперсные частицы графита, встроенные в ферритную матрицу [37], либо аморфные пленки на поверхности частиц [38]. Для того чтобы выяснить, в каком состоянии находится углерод после

отжига порошков, проведен анализ поверхности методом РФЭС (рис. 7). Количественный анализ показал, что в исследуемом слое (глубина анализа в методе РФЭС порядка 100 Å [39]) присутствует значительное количество углерода (табл. 5). В C 1s-спектрах линия с $E_{св} \approx 282.5$ эВ соответствует карбидам железа, $E_{св} \approx 284.0$ эВ – графиту, $E_{св} = 285.0$ эВ – углероду C–H-групп, $E_{св} > 286.0$ эВ – углероду кислородсодержащих органических групп [39, 40]. В C 1s-спектрах обоих порошков после отжига при 500 °C присутствуют линии карбидов

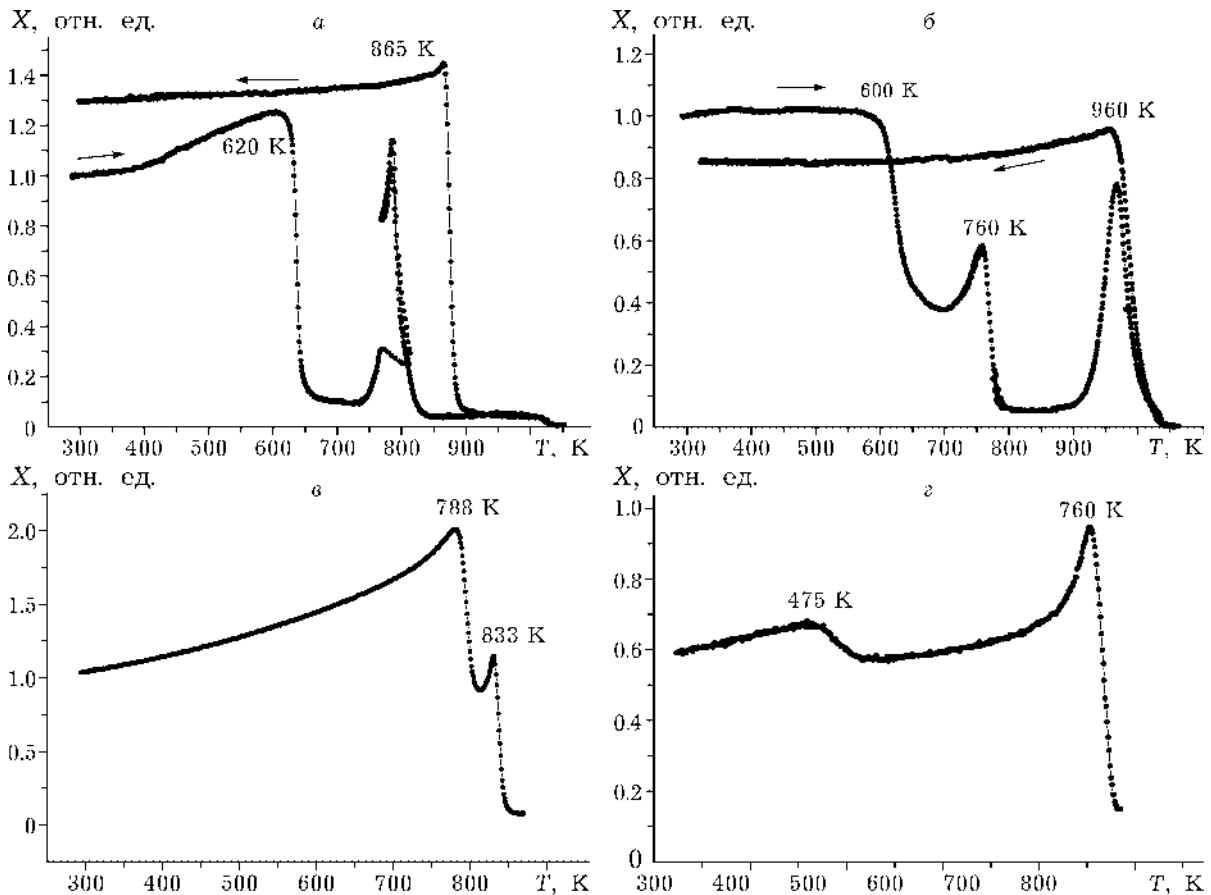


Рис. 8. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости порошков сплава после 99 ч измельчения: а – в гептане, б – в растворе ПАВ, в – в гептане, после отжига при 500 °C, г – в растворе ПАВ, после отжига при 500 °C. Нагрев и охлаждение показаны стрелками вдоль кривых

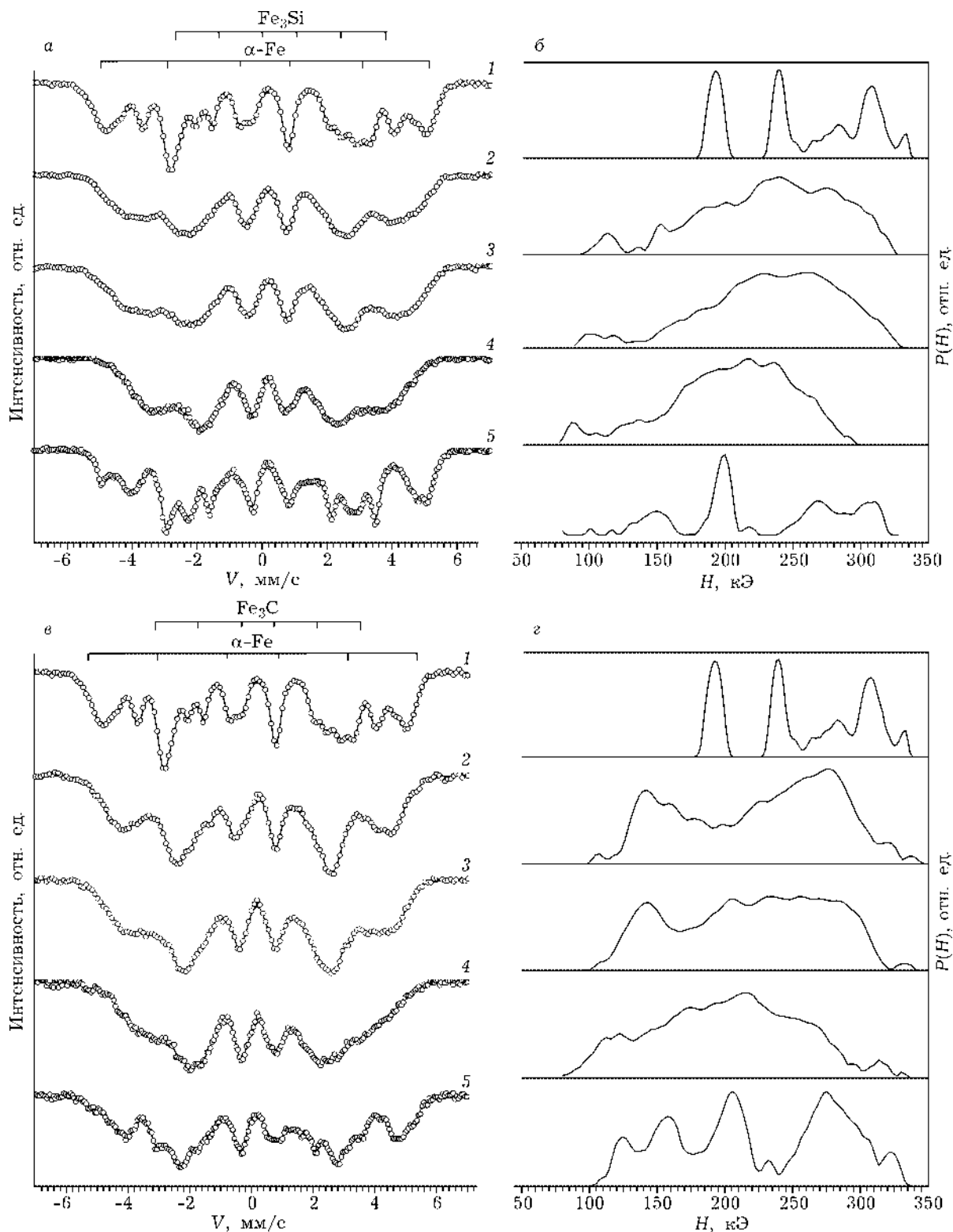


Рис. 9. Мессбауэровские спектры порошков, измельченных в гептане (а) и в растворе ПАВ (б): 1 – эталонный сплав Fe₈₀Si₂₀, 2–4 – при $t_{\text{изм}}$, равном 24, 48, 99 ч соответственно, 5 – при $t_{\text{изм}}$, равном 99 ч, после отжига при 500 °С.

($E_{\text{св}} \approx 282.5$ эВ), вклад которых практически исчезает после отжига при 800 °С. Углерод на поверхности порошка Γ присутствует в виде

тонкой пленки графита ($E_{\text{св}} = 284.0$ эВ), а на поверхности порошка $\Gamma_{\text{ОК}}$ – аморфного углерода ($E_{\text{св}} = 285.0$ эВ).

На температурных зависимостях магнитной восприимчивости исходных порошков, полученных измельчением в течение 99 ч (рис. 8, а, в), на прямом ходу обнаруживаются несколько изломов. Первый излом при T_K , равной 620 и 600 К для порошков Г и Γ_{OK} соответственно, – температура Кюри АФ, которая хорошо согласуется с известными литературными данными [41, 42]. Более низкая T_K для порошков Γ_{OK} свидетельствует о большем содержании металлоида в данном сплаве. Второй излом при $T_K = 760\text{--}780$ К – температура Кюри СК. Поскольку содержание АФ в порошках Г значительно выше, на температурной зависимости магнитной восприимчивости для порошка Г наблюдается более сильный скачок (см. рис. 8, а) в области температуры 900 К, когда происходят кристаллизация АФ и распад СК. На обратном пути наблюдается только один перегиб. Для порошка Г наблюдаемая T_K , равная 865 К, характерна для сплава $Fe_{80}Si_{20}$, т. е. сплав возвращается в исходное состояние. Для порошка Γ_{OK} температура Кюри значительно увеличивается и составляет 960 К, что соответствует сплаву с содержанием кремния 13–14 % [30] и согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

На температурных кривых магнитной восприимчивости порошков после отжига при 500 °С (см. рис. 8, б, г) наблюдаются два перегиба. Для порошка Г T_K , равная 833 К, соответствует температуре Кюри Fe_3Si [30], $T_K = 788$ К характеризует температуру Кюри фазы СК. Для порошка Γ_{OK} $T_K = 475$ К, что совпадает с известным значением температуры Кюри Fe_3C ; T_K , равная 760 К, относится к фазе СК. Уменьшение T_K для фазы СК, сформировавшейся при измельчении в растворе ПАВ, мы связываем с присутствием атомов кислорода в составе СК. Таким образом, результаты фазового анализа, проведенного по температурным кривым магнитной восприимчивости, хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ приведены на рис. 9. При измельчении в гептане наблюдается широкое распределение функции $P(H)$. С увеличением $t_{изм}$ функция $P(H)$ смещается в область с меньшими значениями сверхтонкого магнитного поля, что характеризует процесс формирования аморфной фазы в сплаве Fe–Si при насыщении его углеродом [24]. Добавки ПАВ в среду измельче-

ТАБЛИЦА 6

Параметры мессбауэровских спектров порошков сплава Fe–Si после отжига при 500 °С

Среда измельчения	Фаза	Сверхтонкое поле H , Тл \pm 0.3	Изомерный сдвиг d , мм/с \pm 0.02	Площадь спектра, отн. % \pm 3
Гептан	Fe_3Si [43]	31.0	0.08	15
		20.0	0.25	34
	Fe_8Si_2C	30.9	0.30	8
		27.6	0.32	15
		25.8	0.32	12
		14.5	0.12	16
		$H_{cp} = 23.5$		
Раствор ПАВ	α -Fe [44]	32.4	0.11	7
		Fe_3C [44]	20.5	0.21
	Fe_8Si_2C	30.4	0.23	8
		28.6	0.29	11
		26.9	0.31	18
		24.6	0.19	5
		15.9	0.13	19
		12.7	0.08	9
		$H_{cp} = 22.8$		

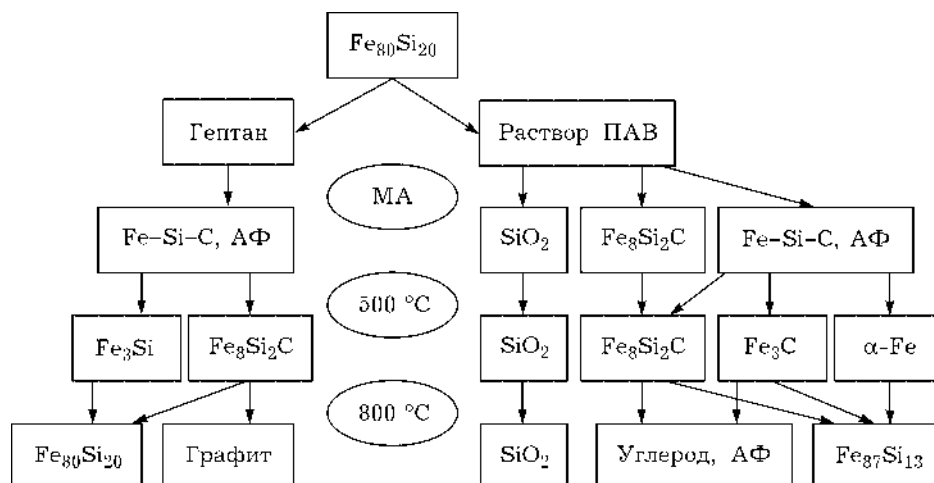


Рис. 10. Схема фазовых превращений сплава Fe-Si при измельчении и последующих отжигах.

ния изменяют картину: функция $P(H)$ становится двухмодальной, в области 100–150 кЭ значительно возрастает интенсивность, что свидетельствует о процессах расслоения сплава при $t_{\text{изм}} > 24$ ч.

Результаты дискретной обработки мессбауэровских спектров порошков после отжига при 500 °C приведены в табл. 6. Результаты фазового анализа, проведенного по мессбауэровским спектрам, качественно и количественно совпадают с результатами рентгеноструктурного анализа. В случае порошков Г спектр СК удалось описать четырьмя секстетами, которые соответствуют четырем вариантам окружения атомов Fe атомами Si и C (см. рис. 6). В случае порошков Г_{ОК} количество секстетов увеличилось до шести, возможно, из-за присутствия атомов кислорода в ближайшем окружении Fe. Среднее поле на ядре в пределах ошибки совпадает для СК, синтезированных в разных средах.

На основе проведенных исследований можно предложить схему фазовых превращений, происходящих при измельчении сплава Fe-Si в жидких органических средах и последующих термообработках (рис. 10).

Выводы

Проведенные исследования дисперсности, формы частиц, процессов формирования структурно-фазового состава и магнитных характеристик при измельчении сплава

Fe₈₀Si₂₀ в гептане и с добавками ПАВ (олеиновой кислоты) показали, что присутствие кремния позволяет повысить дисперсность частиц до 0.1–0.2 мкм, ПАВ – сильно уменьшает агломерацию получаемых порошков. Установлена последовательность структурно-фазовых превращений, происходящих при измельчении сплава Fe-Si в жидких органических средах: образование нанокристаллической структуры, насыщение объема частиц продуктами деструкции среды измельчения (C, O, H) с образованием твердых растворов и аморфных фаз, образование химических соединений – силикокарбидов, карбидов железа и т. п.

Увеличение коэрцитивной силы полученных порошков с 10 до 180 А/см коррелирует с количеством образовавшегося силикокарбида.

Синтезированный при измельчении в гептане силикокарбид состава Fe₈Si₂C имеет триклинную решетку с параметрами: $a = 6.413 \text{ \AA}$, $b = 6.449 \text{ \AA}$, $c = 9.724 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.651^\circ$, $\beta = 99.307^\circ$, $\gamma = 120.423^\circ$ – и представляет собой ферромагнетик с температурой Кюри T_K , равной 788 К, средним сверхтонким полем на ядре H , равным 23.5 Тл, устойчивостью до температуры 870 К. Если в среде измельчения присутствует источник кислорода (олеиновая кислота), то часть атомов углерода в силикокарбиде замещается кислородом, что приводит к некоторому изменению значений параметров решетки, температуры Кюри и характеристик локального атомного окружения.

Авторы признательны Г. Н. Коныгину, А. И. Ульянову, Н. Б. Арсентьевой, Ф. З. Гильмутдинову за помощь в проведении измерений.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-03-96023).

А. Н. Маратканова признательна Российскому фонду содействия отечественной науке за оказанную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 X. Дж. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, Мир, Москва, 1971.
- 2 J. Lacaze, B. Sundman, *Metall. Mater. Trans. A*, 22A (1991) 2211.
- 3 A. Inoue, S. Furukawa, T. Masumoto, *Ibid.*, 18 (1987) 715.
- 4 Я. Н. Малиночка, В. З. Долинская, *Литейное производство*, 7 (1970) 26.
- 5 Я. Н. Малиночка, В. З. Долинская, *Структура и свойства чугуна и стали*, 26 (1967) 23.
- 6 Н. Д. Еднерал, В. А. Лякишев, Ю. А. Скаков, *ФММ*, 43, 3 (1977) 426.
- 7 G. Konoval, L. Zwell, L. A. Gorman *et al.*, *Nature*, 164 (1959) 56.
- 8 Y. C. Chen, C. M. Chen, K. S. Su, *Mater. Sci. Eng. A*, 133 (1991) 596.
- 9 T. Tanaka, S. Nasu, K. Nakagawa *et al.*, *Mater. Sci. For.*, 88-90 (1992) 269.
- 10 J. M. Dubouis, G. Le Caër, *Acta Met.*, 25 (1977) 609.
- 11 В. Ф. Башев, *ФММ*, 55, 2 (1983) 331.
- 12 Л. А. Солнцев, В. Д. Шифрин, О. Н. Мирошниченко и др., *Металлы*, 4 (1993) 102.
- 13 P. P. Spinat, C. Brouty, A. Whuler *et al.*, *Acta Crystallogr.*, B31 (1975) 541.
- 14 I. Schmidt, E. Hornbogen, *Iron-Carbon Glasses*, 69, 4 (1978) 221.
- 15 R. Ruhl, M. Cohen, *Trans. Met. Soc. AIME*, 1969, vol. 245, pp. 241-251.
- 16 П. А. Ребиндер, Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика, Наука, Москва, 1979.
- 17 Л. С. Васильев, С. Ф. Ломаева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 13.
- 18 S. F. Lomayeva, E. P. Yelsukov, G. N. Konygin *et al.*, *Colloids Surf.*, A 162, 1-3 (1999) 279.
- 19 Л. С. Васильев, С. Ф. Ломаева, *Металлы*, 4 (2003) 48.
- 20 С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, Г. Н. Коныгин и др., *Коллоид. журн.*, 62 (2000) 644.
- 21 E. P. Yelsukov, S. F. Lomayeva, G. N. Konygin *et al.*, *Nanostruct. Mater.*, 12 (1999) 483.
- 22 L. S. Vasil'ev, S. F. Lomayeva, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004).
- 23 С. Ф. Ломаева, Н. В. Иванов, Е. П. Елсуков, *Коллоид. журн.*, 66, 2 (2004) 216.
- 24 G. N. Konygin, E. P. Yelsukov, V. A. Barinov, in I. Ortalli (Ed.), *Proc. of the Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME'95)*, Rimini, Italy, Sept. 10-16, 1995, S.I.F., Bologna, 1996, p. 157.
- 25 В. Е. Warren, J. Averbach, *J. Appl. Phys.*, 21, 6 (1950) 595.
- 26 E. V. Voronina, N. V. Ershov, A. L. Ageev, Yu. A. Babanov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 160 (1990) 625.
- 27 В. И. Повстугар, А. А. Шаков, С. С. Михайлова и др., *Журн. аналит. химии*, 53, 8 (1998) 795.
- 28 В. В. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1962.
- 29 О. Кубашевский, Диаграммы состояний двойных систем на основе железа, Металлургия, Москва, 1985.
- 30 Е. П. Елсуков, В. А. Баринков, Г. Н. Коныгин, *Металлофизика*, 11, 4 (1989) 52.
- 31 E. P. Yelsukov, G. N. Konygin, V. A. Barinov, E. V. Voronina, *J. Phys.: Condens. Matter*, 4 (1992) 7597.
- 32 Powder Diffraction File, Alphabetical Index, Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1985.
- 33 А. П. Гуляев, Металловедение, Металлургия, Москва, 1978.
- 34 V. Ravel, Program ATOMS version 2.46b, University of Washington, 1996.
- 35 С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, А. Н. Маратканова и др., *Письма в ЖТФ*, 30, 18 (2004) 46.
- 36 В. И. Шаповалов, Влияние водорода на структуру и свойства железо-углеродистых сплавов, Металлургия, Москва, 1982.
- 37 Y. C. Chen, C. M. Chen, K. S. Su, *Mater. Sci. Eng.*, A133 (1991) 596.
- 38 В. Вокхоннов, М. Корчагин, *J. Alloys Comp.*, 333 (2002) 308.
- 39 В. И. Нефедов, Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений, Химия, Москва, 1984.
- 40 G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymer: the Scienta ESCA300 Database*, Chichester, Wiley, 1992.
- 41 G. P. Huffman, P. R. Errington, P. M. Fisher, *Phys. Stat. Sol.*, 22 (1967) 473.
- 42 Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев, Р. А. Аренц, *ФТТ*, 14 (1972) 3344.
- 43 M. B. Stearns, *Phys. Rev.*, 129 (1963) 1136.
- 44 В. Г. Гаврилюк, Распределение углерода в стали, Наук. думка, Киев, 1987.